

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-142827

(43)Date of publication of application : 31.05.1990

(51)Int.Cl.

C08G 69/32

(21)Application number : 63-296264

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 25.11.1988

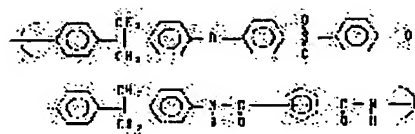
(72)Inventor : TAMAI MASAJI
KATAOKA TOSHIYUKI
IYAMA KATSUAKI
OTA MASAHIRO
YAMAGUCHI TERUHIRO

(54) AROMATIC POLYAMIDE

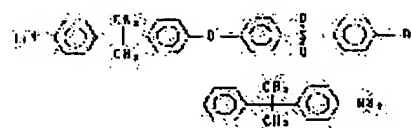
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an aromatic polyamide excellent in processability and heat resistance and usable for lowly water-absorptive multipurpose applications having repeating units of specified formulas.

CONSTITUTION: An aromatic polyamide having repeating units of formula I. It can be extruded or injected because it has thermoplastic properties as well as excellent heat resistance, and has possible multipurpose applications such as a materials for aerospace and aircraft, a material for electric and electronic components, and a material for a high-strength, highly heat-resistant fiber prepared by melt spinning. This aromatic polyamide can be obtained by polymerizing a diamine of formula II with phthaloyl chloride or phthalic acid and/or its derivative.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-142827

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)5月31日

C 08 G 69/32

NST

7038-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 11 頁)

⑮ 発明の名称 芳香族ポリアミド

⑯ 特 願 昭63-296264

⑰ 出 願 昭63(1988)11月25日

⑱ 発 明 者 玉 井 正 司 神奈川県横浜市栄区飯島町2882
 ⑱ 発 明 者 片 岡 利 之 神奈川県横浜市戸塚区平戸3-42-7
 ⑱ 発 明 者 飯 山 勝 明 神奈川県小田原市鴨宮582-3
 ⑱ 発 明 者 太 田 正 博 神奈川県横浜市戸塚区矢部町1541
 ⑱ 発 明 者 山 口 彰 宏 神奈川県鎌倉市材木座1-13-24
 ⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

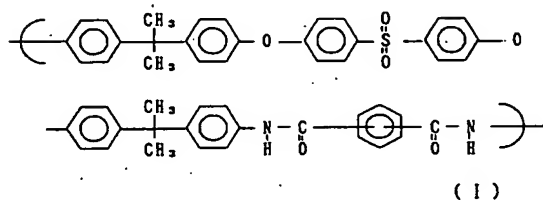
明 細 書

1. 発明の名称

芳香族ポリアミド

2. 特許請求の範囲

式(1)



で表される繰り返し単位を有する芳香族ポリアミド。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は高耐熱性の溶融成形可能な新規な芳香族ポリアミドに関する。

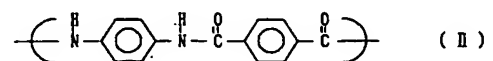
〔従来技術〕

従来より芳香族ジアミン或は芳香族ジイソシアナートと、芳香族ジカルボン酸ジクロリド、また

は芳香族ジカルボン酸及びその誘導体との反応により得られる芳香族ポリアミドは、種々の優れた物性や良好な耐熱性のために、今後も耐熱性が要求される分野に広く用いられることが期待されている。

しかしながら従来開発されてきた芳香族ポリアミドは、優れた機械特性、耐熱性を有したものが多くあるものの、いづれも成形加工性にとぼしくまた吸水率が高いという欠点を有していた。

例えば式(2)

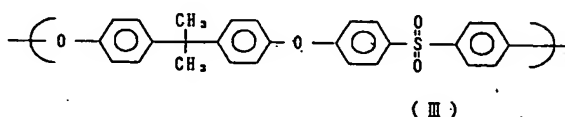


で表される様な基本骨格からなる全芳香族ポリアミド(デュボン社製; 商品名 Kevlar)は、難燃性、耐熱性や高強力・高弾性率等の優れた特性を有するものの、明瞭なガラス転移温度を有せず、熱分解温度が430℃程度であり加工温度と熱分解温度が近接しており、成形材料として用いる場合には加工がむずかしく、湿式紡糸法による繊維、

またはバルブ等の分野に利用されているにすぎない。また電気・電子部品用基材として用いるには吸水率が4.5%と高く、寸法安定性、絶縁性、ハンダ耐熱性等の点に悪影響を与えることは明白である。

一方、成形材料として従来より知られている芳香族ポリスルホンは、約150℃の温度まではほぼ抜けてすぐれた物理的、電気的性質を有しているもののその耐熱性は満足のゆくものではない。

例えば式(Ⅲ)

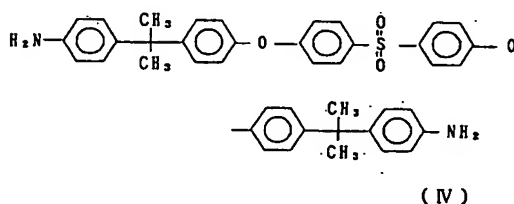


で表される様な基本骨格からなる芳香族ポリスルホン(UCC社製;商品名UDEI)は、すぐれた機械的強度、電気特性を有し、0.6%程度の低吸水性であり、しかも射出成形可能な加工性良好な樹脂である。しかしながら、ガラス転移温度が190℃と低く、宇宙・航空機用機材、電気電子部品用機

3

材である。

本発明の芳香族ポリアミドは、ジアミン成分として式(Ⅳ)



で表されるジアミン、即ち、4,4'-ビス〔4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ〕ジフェニルスルホンを用い、これとフタル酸ジクロリドまたはフタル酸および又はその誘導体を重合させて得られる新規な芳香族ポリアミドである。

すなわち本発明の芳香族ポリアミドは、4,4'-ビス〔4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ〕ジフェニルスルホンをジアミン成分として用いることを特徴とし、本来、芳香族ポリアミドの有する耐熱性に加え、芳香族ポリスルホンの優れた加工性を合わせもつ、熱可塑性

5

材等の高耐熱性が要求される分野においては、満足のゆく耐熱性を有しているとはいえない。

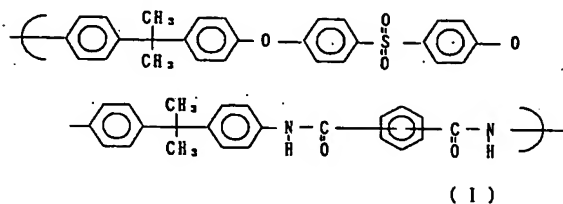
(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、芳香族ポリアミドが本来有する優れた耐熱性に加え、ポリスルホン樹脂骨格に見られる優れた加工性を有し、低吸水性の多目的用途に使用可能な芳香族ポリアミドを得ることにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは前記目的を達成するために鋭意検討した結果、新規な芳香族ポリアミドを見出した。

すなわち本発明は、式(Ⅰ)



で表される繰返し単位を有する芳香族ポリアミドである。

4

の芳香族ポリアミドである。

本発明における芳香族ポリアミドは、優れた耐熱性に加え熱可塑性であるために押し出し成形、射出成形が可能であり、宇宙・航空機用基材、電気・電子部品用機材として、さらにまた熔融紡糸法による高強度の高耐熱性繊維の原料などとして多目的用途に活用が期待できる極めて有用な芳香族ポリアミドである。

本発明の芳香族ポリアミドの製造法は特に限定されるものではなく、従来公知の方法が採用できるが例えば次のごとき方法で得られる。

すなわち、4,4'-ビス〔4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ〕ジフェニルスルホンと、フタル酸ジクロリドまたはフタル酸を溶媒中で重合させて芳香族ポリアミドを得る。

この方法で使用されるフタル酸ジクロリドとしては、テレフタル酸ジクロリド、イソフタル酸ジクロリド、*o*-フタル酸ジクロリド等が、またフタル酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、*o*-フタル酸等が挙げられる。

6

これらフタル酸ジクロリド類またはフタル酸類は、各々単独あるいは2種以上混合して用いられる。

この方法で使用される溶媒としては、例えば、
N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、イソキノリン、2,4-ルチジン、ピリジン、γ-ピコリン、β-ピコリン、α-ピコリン、2,6-ルチジン、キノリン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ニトロベンゼン、フェノール、クレゾール酸、o-クレゾール、m-

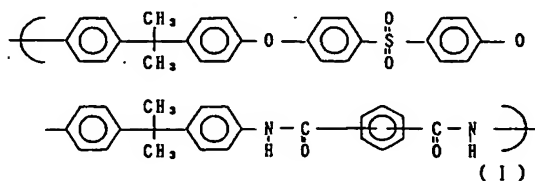
7

オニル、亜硫酸エステル、塩化ビクリル、五酸化リン、亜リン酸エステル-ピリジン系縮合剤、トリフェニルホスフィン-ヘキサクロロエタン系縮合剤、プロピルリン酸無水物-N-メチル-2-ピロリドン系縮合剤等が挙げられる。

反応温度は通常 150℃以下、好ましくは30℃以下である。反応圧力は特に限定されず常圧で充分実施できる。

反応時間は、反応原料モノマーの種類、重合手法、溶媒の種類、脱塩酸剤の種類、縮合剤の種類および反応温度により異なるが、通常、下記式(1)で表わされる芳香族ポリアミドの生成が完了するに十分な時間反応させる。通常10分~24時間で充分である。

この様な反応により、下記式(1)の繰り返し単位を有する芳香族ポリアミドが得られる。



9

クレゾール、p-クロルフェニール、o-クロルフェノール、水等が挙げられる。

またこれらの溶媒は、反応原料モノマーの種類および重合手法により、単独あるいは2種以上混合して用いても差し支えない。

反応原料モノマーとしてフタル酸ジクロリド類を用いる場合、通常脱塩酸剤が併用される。

使用される脱塩酸剤としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ピリジン、α-ピコリン、β-ピコリン、γ-ピコリン、2,4-ルチジン、2,6-ルチジン、キノリン、イソキノリン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、酸化カルシウム、酸化リチウム、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等が挙げられる。

また、反応原料モノマーとしてフタル酸類を用いる場合は、通常、縮合剤が用いられる。

使用される縮合剤としては、無水硫酸、塩化チ

8

すなわち、従来、ポリアミド合成法として公知の低温溶液重縮合法、界面重縮合法、直接重縮合法等のどの手法によっても、上記(1)の繰り返し単位を有する芳香族ポリアミドを得ることができる。

なお、本発明の芳香族ポリアミドは、反応原料モノマーとして4,4'-ビス(4-(4-アミノ-α,α-ジメチルベンジル)フェノキシ)ジフェニルスルホンと、フタル酸ジクロリドまたはフタル酸を用いるが、ジアミン成分の一部を芳香族および/または脂肪族および/または脂環式モノアミンを、また、フタル酸ジクロリドの一部を芳香族および/または脂肪族および/または脂環式モノカルボン酸クロリドを、また、フタル酸の一部を芳香族および/または脂肪族および/または脂環式モノカルボン酸でおきかえるのも熱安定性および/または成形性を向上させるのに有効な方法である。

一部代替して用いることのできるモノアミンとしては例えばアニリン、o-トルイジン、m-ト

10

ルイジン、p-トルイジン、2,3-キシリジン、
2,4-キシリジン、2,5-キシリジン、2,6-キシ
リジン、3,4-キシリジン、3,5-キシリジン、
o-クロロアニリン、m-クロロアニリン、p-
クロロアニリン、o-ブロモアニリン、m-ブロ
モアニリン、p-ブロモアニリン、o-ニトロア
ニリン、m-ニトロアニリン、p-ニトロアニリ
ン、o-アミノフェノール、m-アミノフェノー
ル、p-アミノフェノール、o-アニシジン、m-
アニシジン、p-アニシジン、o-フェネチジ
ン、m-フェネチジン、p-フェネチジン、o-
アミノベンツアルデヒド、m-アミノベンツアル
デヒド、p-アミノベンツアルデヒド、o-アミ
ノベンゾトリフルオリド、m-アミノベンゾトリ
フルオリド、p-アミノベンゾトリフルオリド、
o-アミノベンゾニトリル、m-アミノベンゾニ
トリル、p-アミノベンゾニトリル、2-アミノ
ビフェニル、3-アミノビフェニル、4-アミノ
ビフェニル、2-アミノフェニルフェニルエーテ
ル、3-アミノフェニルフェニルエーテル、4-

1 1

ン、n-ブチルアミン、オクチルアミン、2-エチ
ルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、
ビニルアミン、アリルアミン、シクロプロピルア
ミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミ
ン、シクロヘキシルアミン、シクロヘブチルアミ
ン、シクロオクチルアミン、シクロヘキサンメチ
ルアミン等であり、これらは単独あるいは2種以
上混合して用いられる。

また、一部代替して用いることのできるカルボ
ン酸モノクロリドとしては、例えば、ベンゾイル
クロリド、ベンゾフェノン-2-カルボン酸クロ
リド、ベンゾフェノン-3-カルボン酸クロリド、
ベンゾフェノン-4-カルボン酸クロリド、ジフ
ェニルエーテル-2-カルボン酸クロリド、ジフ
ェニルエーテル-3-カルボン酸クロリド、ジフ
ェニルエーテル-4-カルボン酸クロリド、ビフ
ェニル-2-カルボン酸クロリド、ビフェニル-
3-カルボン酸クロリド、ビフェニル-4-カル
ボン酸クロリド、ジフェニルスルホン-2-カル
ボン酸クロリド、ジフェニルスルホン-3-カル

1 3

アミノフェニルフェニルエーテル、2-アミノベ
ンゾフェノン、3-アミノベンゾフェノン、4-
アミノベンゾフェノン、2-アミノフェニルフェ
ニルスルフィド、3-アミノフェニルフェニルス
ルフィド、4-アミノフェニルフェニルスルフィ
ド、2-アミノフェニルフェニルスルホン、3-
アミノフェニルフェニルスルホン、4-アミノフ
ェニルフェニルスルホン、 α -ナフチルアミン、
 β -ナフチルアミン、1-アミノ-2-ナフトー
ル、2-アミノ-1-ナフトール、4-アミノ-
1-ナフトール、5-アミノ-1-ナフトール、
5-アミノ-2-ナフトール、7-アミノ-2-
ナフトール、8-アミノ-1-ナフトール、8-
アミノ-2-ナフトール、1-アミノアントラセ
ン、2-アミノアントラセン、9-アミノアント
ラセン、メチルアミン、エチルアミン、n-プロ
ピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルア
ミン、イソブチルアミン、Sec-ブチルアミン、
Tert-ブチルアミン、n-アミルアミン、イソア
ミルアミン、Tert-アミルアミン、ヘキシルアミ

1 2

ン酸クロリド、ジフェニルスルホン-4-カル
ボン酸クロリド、ジフェニルスルフィド-2-カ
ルボン酸クロリド、ジフェニルスルフィド-3-
カルボン酸クロリド、ジフェニルスルフィド-4-
カルボン酸クロリド、ナフタレン-2-カルボ
ン酸クロリド、ナフタレン-3-カルボン酸クロ
リド、シナミック酸クロリド、ベンゾイルプロピ
オン酸クロリド、カプロニック酸クロリド、シク
ロブタンカルボン酸クロリド、シクロヘキサンカ
ルボン酸クロリド、シクロヘキセンカルボン酸ク
ロリドなどであり、これらモノカルボン酸クロリ
ドは単独あるいは2種以上混合して用いられる。

また、一部代替として用いることのできるモノ
カルボン酸としては、安息香酸、ベンゾフェノン
-2-カルボン酸、ベンゾフェノン-3-カルボ
ン酸、ベンゾフェノン-4-カルボン酸、ジフェ
ニルエーテル-2-カルボン酸、ジフェニルエー
テル-3-カルボン酸、ジフェニルエーテル-4-
カルボン酸、ビフェニル-2-カルボン酸、ビ
フェニル-3-カルボン酸、ビフェニル-4-カ

1 4

ルボン酸、ジフェニルスルホン-2-カルボン酸、ジフェニルスルホン-3-カルボン酸、ジフェニルスルホン-4-カルボン酸、ジフェニルスルフィド-2-カルボン酸、ジフェニルスルフィド-3-カルボン酸、ジフェニルスルフィド-4-カルボン酸、ナフタレン-2-カルボン酸、ナフタレン-3-カルボン酸、シナミック酸、ベンゾイルプロピオン酸、カプロニック酸、シクロブタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキセンカルボン酸などであり、これらモノカルボン酸は単独あるいは2種以上混合して用いられる。

本発明の芳香族ポリアミドを熔融成形に供する場合、本発明の目的を損なわない範囲で他の熱可塑性樹脂、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、変性ポリフェニレンオキシ

ドなどを目的に応じて適当量を配合することも可能である。またさらに通常の樹脂組成物に使用する次のような充填剤などを、発明の目的を損なわない程度で用いてもよい。すなわちグラファイト、カーボンランダム、ケイ石粉、二硫化モリブデン、フッ素樹脂などの耐摩耗性向上材、ガラス繊維、カーボン繊維、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、カーボンフィスカー、アスベスト、金属繊維、セラミック繊維などの補強材、三酸化アンチモン、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムなどの難燃性向上剤、クレー、マイカなどの電気的特性向上材、アスベスト、シリカ、グラファイトなどの耐トラッキング向上剤、硫酸バリウム、シリカ、メタケイ酸カルシウムなどの耐酸性向上剤、鉄粉、亜鉛粉、アルミニウム粉、銅粉などの熱伝導度向上剤、その他ガラスビーズ、ガラス球、タルク、ケイ竈土、アルミナ、シラスバルン、水和アルミナ、金属酸化物、着色料などである。

(実施例)

以下、本発明を実施例および比較例によりさら

15

に詳細に説明する。

なお、実施例および比較例中の物性は、以下の様な手法により測定した。

対数粘度；ポリアミド粉0.50gをヘキサメチルホスホルアミド 100mlに溶解さ

せた後、35℃において測定

ガラス転移温度(Tg)；DSC(島津DT-40シリーズ、DSC-41M)により測定

5%重量減少温度；空気中にて、DTA-TG(島津DT-40シリーズ、DTG-40M)により測定

熔融粘度；島津高化式フローテスターCFT500Aにより荷重 100kgで測定

(実施例1)

攪拌装置、窒素導入管を備えた容器に、窒素雰囲気下において4,4'-ビス〔4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ〕ジフェニルスルホン 10.03g (0.015mol)と、N-メチル-2-ピロリドン 108gを装入し溶解させた後、トリエチルアミン 3.036g (0.030mol)を添加し、-15℃に冷却した。その後、攪拌を強め、テレフ

17

16

タル酸ジクロリド 3.045g (0.015mol)を一括装入し、0℃で2時間、さらに室温で1時間攪拌をつづけた。かくして得られた粘稠なポリマー溶液をN-メチル-2-ピロリドンで希釈した後濾過し、激しく攪拌しているメタノール中に排出して白色粉末を析出させた。この白色粉末を濾別後メタノールで洗浄し、180℃で12時間減圧乾燥して11.06g(収率92.3%)のポリアミド粉を得た。このポリアミド粉の対数粘度は1.14dl/gでありまたガラス転移温度は242.1℃(DSC法により測定、以下同様)、空気中での5%重量減少温度は475.5℃(DTA-TG法により測定、以下同様)であった。

さらに得られたポリアミド粉をN-メチル-2-ピロリドンに溶解した後、ガラス板上にキャストし、150℃で1時間、250℃で2時間加熱して無色透明のポリアミドフィルムを得た。このポリアミドフィルムの引張強度は1040kg/cm²、引張り伸び率は18%であった。(測定法はともにASTM D-882に拠る。以下同様)

18

またこのフィルムの吸水率は 0.9%であった。
(測定法はASTM D-570-63 に拠る。以下同様)

ここで得られたポリアミドフィルムの赤外吸収スペクトルを第1図に示す。アミド特性吸収帯である 1660cm^{-1} 付近と 1500cm^{-1} 付近の吸収が顕著に認められる。

(実施例2)

実施例1におけるテレフタル酸ジクロリドをイソフタル酸ジクロリドに変えた以外は実施例1と同様に行い、対数粘度 1.25dl/g の白色ポリアミド粉 10.78g (収率90%)を得た。

このポリアミド粉のガラス転移温度は 228.9°C 空气中での5%重量減少温度は 477.4°C であった。

得られたポリアミド粉を用いて実施例1と同様の方法で、ポリアミドフィルムを得た。このポリアミドフィルムの引張強度は 1400kg/cm^2 、引張り伸び率は23%であった。

またこのフィルムの吸水率は0.85%であった。

ここで得られたポリアミドフィルムの赤外吸収スペクトルを第2図に示す。アミド特性吸収帯で

ある 1660cm^{-1} 付近と 1500cm^{-1} 付近の吸収が顕著に認められる。

(実施例3)

実施例1におけるテレフタル酸ジクロリド 3.045g (0.015mol) を、テレフタル酸ジクロリド 1.523g (0.0075mol) とイソフタル酸ジクロリド 1.522g (0.0075mol) に変更した以外は実施例1と同様に行い、対数粘度 1.21dl/g の白色ポリアミド粉 11.26g (収率94%)を得た。

このポリアミド粉のガラス転移温度は 236°C 、空气中での5%重量減少温度は 478°C であった。

得られたポリアミド粉を用いて実施例1と同様の方法で、ポリアミドフィルムを得た。このポリアミドフィルムの引張強度は 1380kg/cm^2 、引張り伸び率は20%であった。

(実施例4)

攪拌装置、窒素導入管を備えた容器に、窒素雰囲気下において4,4'-ビス〔4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ〕ジフェニルスルホン 13.38g (0.020mol) と、N-メチ

19

ル-2-ピロリドン 144.7g を装入し溶解させた後、トリエチルアミン 3.036g (0.030mol) を添加し、 -15°C に冷却した。その後、攪拌を強め、テレフタル酸ジクロリド 3.800g (0.0187mol) を一括装入し、 0°C で1.5時間攪拌した。その後、ベンゾイルクロリド 0.548g ($3.9 \times 10^{-3}\text{mol}$) を装入し、 0°C で2時間、さらに室温で1時間攪拌をつづけた。得られたポリマー溶液をN-メチル-2-ピロリドンで希釈した後濾過し、激しく攪拌しているメタノール中に排出して、白色粉末を析出させ濾別した。このポリアミド粉をメタノールで洗浄した後、 180°C で12時間減圧乾燥して 14.62g (収率92%) のポリアミド粉を得た。このポリアミド粉の対数粘度は 0.55dl/g であった。

得られたポリアミドの熔融粘度を、高化式フローテスター (島津製作所 CFT-500) で測定したところ、 370°C において7000ポイズであった。また得られたストランドは淡黄色透明で可撓性に富み非常に強靱であった。

また、このポリアミド粉を 350°C 、 150kg/cm^2

20

で15分間圧縮成形して得た成形物の熱変形温度を測定したところ、 228°C であった。(測定法はASTM D-648、荷重 18.6kg/cm^2 に拠る。以下同様)

(比較例1)

市販されている芳香族ポリスルホン (UCC 社製; UDEL POLY SULFONE P-1700) を用い、ガラス転移温度および熱変形温度を測定したところ、 $T_g = 190^{\circ}\text{C}$ 、熱変形温度 175°C と低いものであった。

(比較例2)

攪拌装置、窒素導入管を備えた容器に、窒素雰囲気下においてp-フェニレンジアミン2.16g (0.02mol) とN-メチル-2-ピロリドン56.2g を装入し溶解させた後、トリエチルアミン 3.036g (0.030mol) を添加し、 -15°C に冷却した。その後、攪拌を強め、テレフタル酸ジクロリド 3.800g (0.0187mol) を一括装入し、 0°C で1.5時間攪拌した。その後、ベンゾイルクロリド 0.548g ($3.9 \times 10^{-3}\text{mol}$) を装入し、 0°C で2時間、さらに室温で1時間攪拌をつづけた。得られたポリマー溶液をN-メチル-2-ピロリドンで希釈し

た後、激しく攪拌しているメタノール中に排出して、白色粉末を得た。濾別後、このポリアミド粉をメタノールで洗浄した後、180℃で12時間減圧乾燥して4.4g（収率97.7%）のポリアミド粉を得た。このポリアミド粉のガラス転移温度を測定したところ、明瞭なガラス転移温度を示さなかった。また高化式フローテスターを用いて、370℃400℃で熔融粘度を測定したが、いずれの温度においても熔融流動しなかった。

（実施例5）

攪拌装置、窒素導入管を備えた容器に、窒素雰囲気下において4,4'-ビス〔4-（4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル）フェノキシ〕ジフェニルスルホン6.69g（0.01mol）と、テレフタル酸1.66g（0.01mol）とピリジン3.2ml（0.02mol）とプロピルリン酸無水物の50wt% N-メチル-2-ピロリドン溶液12.6ml（0.02mol）を装入して100℃で2時間攪拌を行った。

得られた粘稠なポリマー溶液をN-メチル-2-ピロリドンで希釈した後、激しく攪拌している

メタノール中に排出して白色粉末を析出させた。

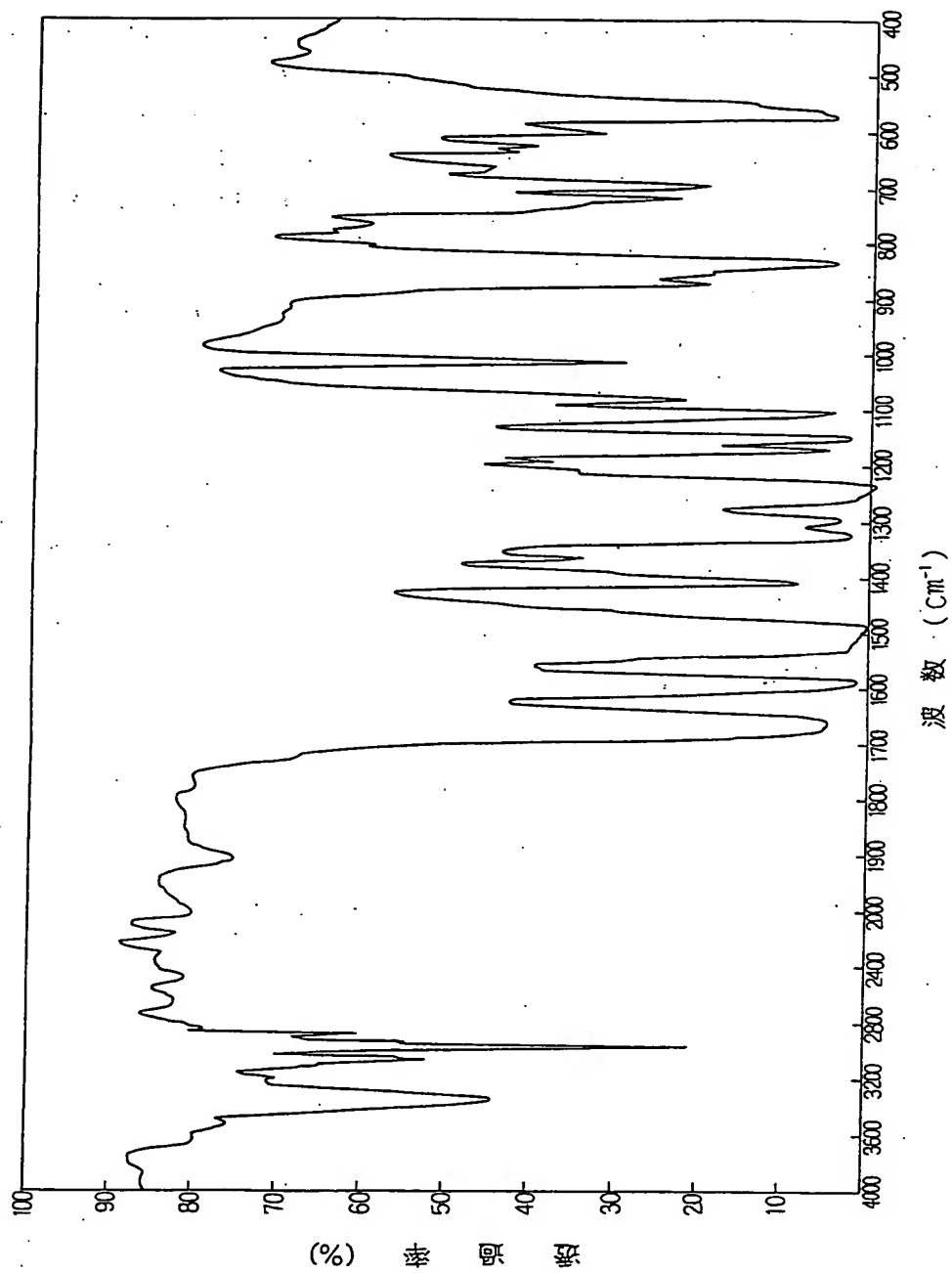
この白色粉末を濾別後メタノールで洗浄し、180℃で12時間減圧乾燥して7.27g（収率91%）のポリアミド粉を得た。このポリアミド粉の対数粘度は0.81dl/gであった。

またこのポリアミド粉を用いて実施例1と同様な方法でフィルムを作製し、赤外吸収スペクトルを測定したところ図1と全く同様なものであった。

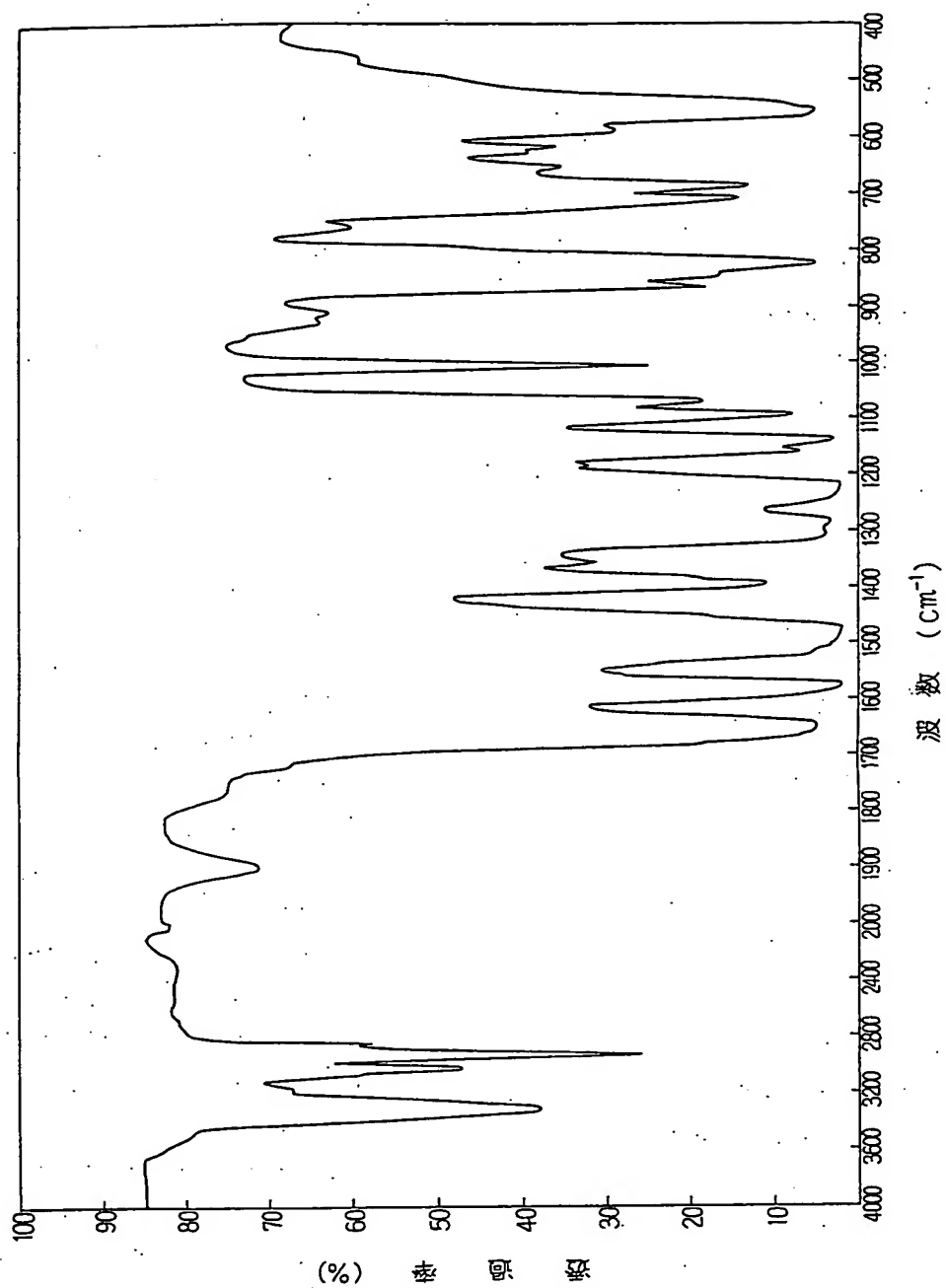
（発明の効果）

本発明は、芳香族ポリアミドが本来有する優れた耐熱性を加え、優れた加工性を有し、低吸水性の多目的用途に使用可能な全く新規な芳香族ポリアミドを提供するものである。

図1



第2図



手続補正書(方式)

平成 1 年 3 月 30 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第 296264 号

2. 発明の名称

芳香族ポリアミド

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

名称 (312) 三井東圧化学株式会社

代表者 沢 村 治 夫

電話 03-592-4394



4. 補正により増加する請求項の数 零

5. 補正命令の日付

平成 1 年 3 月 7 日(発送日)

6. 補正の対象

図面の簡単な説明

7. 補正の内容

別紙のとおり

(明細書第24頁の最終行に追加する。)



手続補正書(自発)

平成 2 年 1 月 16 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第 296264 号

2. 発明の名称

芳香族ポリアミド

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

名称 (312) 三井東圧化学株式会社

代表者 沢 村 治 夫

電話 03-592-4394



4. 補正により増加する発明の数 零

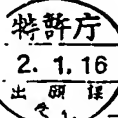
5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第 2 頁第 8 行目に「いづれも」とあるのを「いずれも」と訂正する。

- (2) 明細書第 2 頁第 12 行目に「全芳香族」



別紙

4. 図面の簡単な説明

実施例 1 で得られたポリアミドフィルムの赤外吸収スペクトルの図を第 1 図に、実施例 2 で得られたポリアミドフィルムの赤外吸収スペクトルの図を第 2 図に示す。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

るのを「芳香族」と訂正する。

- (3) 明細書第 2 頁第 14 行目に「高強力」とあるのを「高張力」と訂正する。

- (4) 明細書第 3 頁第 7 ～ 8 行目に「すば抜けて」とあるのを「ずば抜けて」と訂正する。

- (5) 明細書第 3 頁第 18 行目～第 4 頁第 1 行目に「宇宙・航空機用機材、電気電子部品用機材等」とあるのを「宇宙・航空機用基材、電気・電子部品用基材等」と訂正する。

- (6) 明細書第 5 頁第 8 ～ 9 行目に「フェノシキ」とあるのを「フェノキシ」と訂正する。

- (7) 明細書第 5 頁第 15 行目に「フェノシキ」とあるのを「フェノキシ」と訂正する。

- (8) 明細書第 6 頁第 5 行目に「機材」とあるのを「基材」と訂正する。

- (9) 明細書第 6 頁第 13 行目に「フェノシキ」とあるのを「フェノキシ」と訂正する。

- (10) 明細書第 7 頁第 8 ～ 9 行目に「イミダゾリ」とあるのを「イミダゾリジノン」と訂正する。

- (11) 明細書第 8 頁第 1 行目の記載「クレゾール、」の後に「p-クレゾール、」を挿入する。
- (12) 明細書第 9 頁第 12 行目に「裏わされる」とあるのを「裏される」と訂正する。
- (13) 明細書第 9 頁第 13 行目に「十分」とあるのを「充分」と訂正する。
- (14) 明細書第 10 頁第 8 行目に「フェノシキ」とあるのを「フェノキシ」と訂正する。
- (15) 明細書第 14 頁第 13 行目に「代替として」とあるのを「代替して」と訂正する。
- (16) 明細書第 17 頁第 16 行目に「フェノシキ」とあるのを「フェノキシ」と訂正する。
- (17) 明細書第 19 頁第 9 行目に「変えた」とあるのを「代えた」と訂正する。
- (18) 明細書第 20 頁第 19 行目に「フェノシキ」とあるのを「フェノキシ」と訂正する。
- (19) 明細書第 21 頁第 2 行目に「3.036 g (0.030 mol)」とあるのを「4.048 g (0.040 mol)」と訂正する。

- 3 -

- (20) 明細書第 22 頁第 13～14 行目に「3.036 g (0.030 mol)」とあるのを「4.048 g (0.040 mol)」と訂正する。
- (21) 明細書第 23 頁第 7～8 行目に「370 ℃ 400 ℃」とあるのを「370 ℃ および 400 ℃」と訂正する。
- (22) 明細書第 23 頁第 8 行目に「いずれの」とあるのを「いずれの」と訂正する。
- (23) 明細書第 23 頁第 13 行目に「フェノシキ」とあるのを「フェノキシ」と訂正する。
- (24) 明細書第 24 頁第 1 行目に「析出さした。」とあるのを「析出させた。」と訂正する。
- (25) 明細書第 24 頁第 8 行目に「図 1」とあるのを「第 1 図」と訂正する。
- (26) 明細書第 24 頁第 11 行目に「耐熱性を」とあるのを「耐熱性に」と訂正する。

- 4 -